

544, 227

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

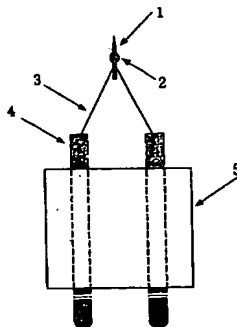
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/070766 A1

- (51) 国際特許分類: H01J 37/073, 1/304 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001035
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 3 日 (03.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-025718 2003 年 2 月 3 日 (03.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 照井 良典 (TERUI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 野々垣 良三 (NONOGAKI, Ryoza) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRON SOURCE

(54) 発明の名称: 電子源



(57) Abstract: An electron source for use in a scanning or transmission electron microscope, a surface analyzer such as an Auger electron spectroscope, a semiconductor wafer inspecting device or an electron beam aligner; especially an electronic source used in a scanning electron microscope used at a low acceleration with an electron beam acceleration voltage of up to 1 kV, and a semiconductor wafer inspecting device such as CDSEM, and DRSEM. The electron source comprises a barium supply source (2) consisting of barium oxide and oxides not containing barium and provided to part of tungsten or molybdenum single-crystal needle (1).

BEST AVAILABLE COPY

[続葉有]

WO 2004/070766 A1



(57) 要約:

走査型または透過型電子顕微鏡、オージェ電子分光装置等の表面分析装置、半導体ウェハ検査装置、または電子線露光機用の電子源、特に、電子ビームの加速電圧が1 kV以下の低加速で用いられる走査型電子顕微鏡、CDSSEM、DRSEM等の半導体ウェハ検査装置に用いられる電子源を提供する。

タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードル(1)の一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の酸化物からなるバリウムの供給源(2)を設けた電子源。

明 細 書

電子源

技術分野

本発明は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、オージェ電子分光装置を始めとする表面分析装置、半導体ウェハ検査装置、又は電子線露光機用の電子源、特に、電子ビームの加速電圧が1 kV以下の低加速で用いられる走査型電子顕微鏡、CD (critical dimension) SEM、DR (defect review) SEMのような半導体ウェハ検査装置に用いられる電子源に関する。

背景技術

近年、より高輝度の電子ビームを得るために、タングステン単結晶の針状電極を用いたショットキー電子放射源（以下、電子源ともいう）が使用されている。この電子源は、軸方位が<100>方位からなるタングステン単結晶ニードルに、ジルコニウム及び酸素からなる被覆層（以下、ZrO被覆層という）を設け、該ZrO被覆層によってタングステン単結晶の（100）面の仕事関数を4.5 eVから約2.8 eVに低下させたものである。この電子源のニードルの先端部に形成された（100）面に相当する微小な結晶面のみが電子放出領域となるので、従来の熱陰極よりも高輝度の電子ビームが得られる。この（100）面はタングステン単結晶ニードルに負の高電圧を印加することにより、すなわち、高電界による静電応力とニードル先端の表面張力が釣り合うことにより発達させることが出来ることが知られている。また、この電子源は長寿命であり、また冷電界放射陰極よりも安定で、低い真空度でも動作し、使い易いという特徴を有している。

電子源は、図1に示すように、絶縁碍子5に固定された導電端子4に設けられたタングステン製のフィラメント3の所定の位置に電子ビームを放射するタングステンの<100>方位のニードル1が溶接等により固着されている。ニードル1の一部には、ジルコニウムと酸素の供給源2が設けられている。図示していないがニードル1の表面はZrO被覆層で覆われている。

ニードル1はフィラメント3により通電加熱されて一般に1800 K程度の温度下で使用されるので、ニードル1表面のZrO被覆層は蒸発により消耗する。しかし、供給源2よりジルコニウム及び酸素が拡散することにより、ニードル1の表面に連続的に供給されるので、結果的にZrO被覆層が維持される。

走査型電子顕微鏡やCD SEMあるいはDR SEMといった半導体検査装置などでは、タングステンの<100>方位の単結晶ニードル1にジルコニウムと酸素の被覆層を設けた電子源、いわゆるZrO/Wショットキー電子源、が高輝度で長寿命を有することから広く使用されている。また、これらの装置は被検体をそのままで観察、測定するため1kV以下の低加速電子ビームを用いることが一般的に行われている。

低加速電子ビームを用いる場合はレンズにより絞った電子ビームの径は、色収差により支配される。[例えば、J. Pawley, Journal of Microscopy, 136, Pt1, 45 (1984)] この色収差を低減するには電子源から放射される電子のエネルギー幅を小さくする必要がある。ショットキー電子放射源のエネルギー幅は最小でも2.45 kBTを下回ることはない。ここでkBはボルツマン定数、Tは電子放射領域の絶対温度である。[R. D. Young, Phys. Rev. 113 (1959) p 110] したがって、色収差の低減には電子源の動作温度を下げるのが有効なのであるが、一方、ショットキー電子放射や熱電子放射では動作温度を下げると放射電流が激減する。このため、電子源の動作温度を下げるには仕事関数の低い電子源を用いなければならない。以上のような観点からZrO吸着層にかわる低仕事関数を有するタングステン単結晶上への吸着種とその供給源の探索が近年精力的に行われている。[例えば、西山 英利・大嶋 卓・品田 博之 応用物理 第71巻 第4号(2002) p438、あるいはH. Nishiyama, T. Ohshima, H. Shinada, Applied Surface Science 146 (1999), p382、あるいは斉藤 泰、矢田 慶治、安達 洋 信学技報 ED2001-175 (2001-12) p15]

一方、ブラウン管用の電子源として、タングステンに酸化バリウム、または炭酸バリウムあるいは酸化バリウムと酸化カルシウム、酸化アルミニウムなどを加えて焼結し、タングステン焼結体の表面にBaまたはBaOの吸着層を設けて仕事関数を低下させるディスペンサー・カソード、L型カソードあるいは含浸カソードが古くから知られている。[例えば、A. H. W. Beck, The Institution of Electrical Engineers Paper No. 2750R Nov. 1958, p372 中のp378-381にまとめられている。]

含浸カソードは1000-1300K程度の温度で動作することから同様な手法を用いてBaO吸着層をタングステン単結晶上に設けることにより低仕事関数化が進む。従って、1000-1300K程度の温度で動作して低いエネルギー幅の電子放射が行えることが容易に予想できる。

低加速電圧動作時のエネルギー幅とは別に、スループット (through put) が重視される用途では動作角電流密度が注目される。電子線露光装置やDR SEMといった用途では、高いスループットが求められ、このような用途においてZrO/Wショットキー電子源は0.4mA/sr程度の高い角電流密度で動作されており、更に高い角電流密度動作に対応するためHfO/Wショットキー電子源が提案されている。[特許公開番号 2001-319559]

タングステン単結晶の一部に酸化バリウムや(Ba, Sr, Ca)酸化物からなるバリウムの供給源を設け、バリウムをタングステン単結晶表面に拡散させて仕事関数を1.2eV程度までに下げ、1000K程度の低温で動作する電子源が知られている。この電子源は直接検証されていないがタングステン単結晶上にBaO吸着層を有していると考えられている。[西山 英利・大嶋 卓・品田 博之 応用物理 第71巻第4号(2002)p438、あるいは特開平10-154477] この研究例によると、(Ba, Sr, Ca)酸化物を用いてタングステン単結晶の<100>方位のニードルにBaO吸着層を設けた場合には1500K以上の熱処理の後に1000Kで動作してその電子放射は放射軸に沿って狭い角度に閉じこめられ、電子源として好ましい放射特性を示すことが報告されている。しかし、一方で安定して動作する時間は数時間と極めて短く、繰り返し1500K以上の熱処理を行う必要があることが述べられており、工業的な実用に耐えないと考えられる。また、酸化バリウムを供給源とした場合についても報告されているが、この場合には電子放射が4回対称となり放射軸に沿って均一に閉じこめられないことと、再現性の乏しさが指摘されている。

特許公開番号2001-319559には1.0mA/srの動作角電流密度で全放射電流が350μA以下のHfO/Wショットキー電子源が記載されているが、近年更に高い角電流密度動作(3~5mA/sr)が要求されている。このような極めて高い角電流密度動作時には全放射電流も高くなるため、引き出し電極や電子ビーム放射軸上の金属製絞りに電子が照射され、ガス放出が著しくなり、電子線の気体への衝突により生成したイオンが電子源を撃ち損傷を与えたり、アーク放電を生じて電子源を破壊することがしばしばある。

発明の開示

本発明者は、上記の事情に鑑みて種々検討した結果、タングステン又はモリブデンの単結晶上にBaO含有吸着層を設けるのに適した供給源を見だし、前記課題

を解決して本発明に至ったものである。

即ち、本発明は、以下の特徴とする要旨とするものである。

- (1) タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物との複酸化物からなるバリウムの供給源を設けることを特徴とする電子源。
- (2) バリウム以外の金属が、周期表のⅢB、ⅣB、及びⅢA族からなる群から選ばれる1つ以上の金属元素である上記(1)記載の電子源。
- (3) 複酸化物が、 $BaAl_2O_4$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $Ba_3Sc_4O_9$ 、 $BaSc_2O_4$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、及び $BaHfO_3$ からなる群から選ばれる1つ以上の複酸化物である上記(1)又は(2)記載の電子源。
- (4) バリウム酸化物のバリウムの一部がバリウム以外のⅢA族元素で置き換えられている上記(1)～(3)のいずれかに記載の電子源。
- (5) タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルが、 $\langle 100 \rangle$ 方位であり、かつニードルの先端部に(100)結晶面からなる平坦面を有する上記(1)～(4)のいずれかに記載の電子源。
- (6) タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルが、 $\langle 211 \rangle$ 方位であり、かつニードルの先端部に(211)結晶面からなる平坦面を有する上記(1)～(4)のいずれかに記載の電子源。
- (7) 4.0 mA/sr の角電流密度で動作したときの全放射電流が $350\text{ }\mu\text{A}$ 以下である上記(1)～(6)のいずれかに記載の電子源。
- (8) 走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、表面分析装置、半導体ウェハ検査装置、又は電子線露光機に使用される電子源である上記(1)～(7)のいずれかに記載の電子源。
- (9) タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物の複酸化物からなるバリウムの供給源を設けた電子源を、ニードルの温度が 1000 K 以上 1300 K 以下で使用することを特徴とする電子源の使用方法。
- (10) タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物の複酸化物からなるバリウムの供給源を設けたニードルに正電位を印加して 1000 K 以上 1700 K 以下で加熱することを特徴とする、電子源の製造方法。

図1： 電子源の概略構造図。

図2： 電子放射特性の評価装置の概略構成図。

図3： 蛍光板上で観察された電子放射ビームの角度分布パターン

図4： 引き出し電圧－角電流密度、及び引き出し電圧－全放射電流の測定例

符号の説明

- 1： ニードル
- 2： 供給源
- 3： フィラメント
- 4： 導電端子
- 5： 絶縁碍子
- 6： サプレッサー電極
- 7： 引き出し電極
- 8： 蛍光板
- 9： アパーチャー
- 10： カップ状電極
- 11： プローブ電流測定用微小電流計
- 12： バイアス電源
- 13： 高圧電源
- 14： フィラメント加熱電源
- 15： 全放射電流測定用電流計
- 16： 放射電子線

発明を実施するための最良の形態

本発明の具体的な実施態様としては、タングステンまたはモリブデン単結晶の $\langle 100 \rangle$ 方位、又は $\langle 210 \rangle$ 方位のニードルにバリウムと酸素の被覆層を設けた電子源（BaO/Wエミッター）であって、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物の複酸化物をバリウムの供給源として単結晶ニードルの一部に設けることにより得られる。バリウム以外の金属の酸化物の複酸化物における、バリウム以外の金属元素としては、周期律表（短周期型）のⅢA族（ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム）、ⅣB族（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）、ⅢB族（スカンジウム、イットリウム、ランタノイド元素、アクチノイド元素）からなる群から選ばれる1つ以上の金属元素が好ましい。上記の複酸

化物としては、特に、 $BaAl_2O_4$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $Ba_3Sc_4O_9$ 、 $BaSc_2O_4$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $BaHfO_3$ からなる群から選ばれる1つ以上の複酸化物が好ましい。

なお、バリウム酸化物のバリウムの一部がバリウム以外のIIA族元素(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなど)で置き換えられていることができる。また、供給源中には、複酸化物のほかに遊離の酸化バリウムや炭酸塩、他の金属酸化物が含有していても構わない。

尚、本発明の電子源は、900～1450 K、好ましくは1000～1300 Kの温度範囲で用いることができる。

また、本発明の電子源は、ZrO/Wショットキー電子源の動作温度である1800 Kよりも極めて低い温度で動作するためエネルギー幅小さく低加速電子ビームで用いられる走査型電子顕微鏡や半導体ウェハ検査装置の分解能向上に寄与できる。

更に、本発明の電子源は4.0 mA/sr以上の高い角電流密度動作でも全放射電流が350 μ A以下と少ないため、イオン損傷やアークによる電子源の破壊の可能性が低く、高い信頼性が達成できる。

BaO吸着層は仕事関数を下げる効果が大きく、また、バリウムを含む酸化物は酸化物陰極としても知られているとおり、高温で熱電子を多量に放射する。このためバリウム酸化物を供給源として有する陰極は、真空中で加熱して陰極に負の高圧を印加するとタングステン単結晶ニードルの表面ばかりでなく、バリウム酸化物からなる供給源から熱電子を多量に放射する。この熱電子は陽極をたたきガス放出を誘起し、更に電子線によりイオン化してアーク放電を発生し単結晶ニードルを破壊する確率が極めて高くなる。このため、単結晶ニードルに十分な電界を印加することが出来ず、単結晶ニードルの先端に十分に結晶面を発達させることが出来ないことがしばしば起こりうる。

しかし、本発明の製造方法によれば、正電位を単結晶ニードルに印加するため電子放射を伴わず、そのため、残留ガスのイオン化も起こらずアーク放電を発生することはない。よって、単結晶ニードルの先端に十分な結晶面を発達させるのに必要な高電圧を印加することができ、十分な結晶面の発達には放射電流のノイズ低減に寄与する。なお、印加する電圧は電界強度に換算すると、 4×10^6 V/cmから最大で、 2×10^7 V/cmである。更に、結晶面が発達するには単結晶ニードル先端の物質移動を伴うために温度は高い方が好ましいのであるが、供給源が急速に蒸発して消失するので1700 K以下が好ましい。一方、温度が低いと物質移動が抑

制され結晶面が発達しないので1000K以上が好ましい。なかでも、1350～1650Kが特に好ましい。

このようにして、タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物からなるバリウムの供給源を設けた単結晶ニードルに正電位を印加して好ましくは1000K以上1700K以下で加熱することにより、アーク放電の頻度を大きく抑制し、部留まりが高く、安定した電子源を効率よく作製することができる。

＜実施例＞

以下に本発明について実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定して解釈されるべきでないことはもちろんである。

絶縁碍子にロウ付けされた導電端子にタングステン製のフィラメントをスポット溶接により固定した後、＜100＞方位の単結晶タングステン細線を寸断したニードルを前記フィラメントにスポット溶接により取り付け、更に、ニードルの先端を曲率半径が約1 μm なるように電解研磨して、電子源中間体を得た。

また、供給源を構成する材料として・市販のバリウム・アルミネート (BaAl_2O_4) 粉末、・酸化バリウム粉末、・酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム粉末の混合物 (モル比5:3:2)、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム粉末の混合物 (モル比5:4:1) 各々を用いて比較を行った。各粉末を用いて酢酸イソアミルを分散媒として、乳鉢上で粉碎してスラリーを得た。前記スラリーを前記電子源中間体のニードル (フィラメントへの固定位置とニードルの先端との中央の位置) に塗布して、供給源を予備形成した。

スラリー中の酢酸イソアミルが蒸発した後、図2に示す装置に導入した。

ニードル1の先端はサブレッサー電極6と引き出し電極7との間に配置される。尚、ニードル1の先端とサブレッサー電極6の距離は0.25mm、サブレッサー電極6と引き出し電極7の距離は0.6mm、引き出し電極7の孔径は0.6mm、サブレッサー電極6の孔径は0.4mmである。

フィラメント3はフィラメント加熱電源14に接続され、更に必要に応じて極性を変えられる高圧電源13に接続され、引き出し電極7に対して負の高電圧、即ち引き出し電圧 V_{ex} が印加される。また、サブレッサー電極6はバイアス電源12に接続され、ニードル1とフィラメント3に対して更に負の電圧、バイアス電圧 V_b 、が印加される。これによりフィラメント3からの放射熱電子を遮る。電子源か

らの全放射電流 I_t は高圧電源 13 とアース間に置かれた電流計 15 により測定される。ニードル 1 の先端から放射した電子ビーム 16 は引き出し電極 7 の孔を通過して、蛍光板 8 に到達する。蛍光板 8 の中央にはアパーチャー 9 (小孔) が有り、通過してカップ状電極 10 に到達したプローブ電流 I_p は微小電流計 11 により測定される。なおアパーチャー 9 とニードル 1 の先端との距離とアパーチャー 9 の内径から算出される立体角を ω とすると角電流密度は I_p / ω となる。

実施例 1～4

バリウム・アルミネートを供給源とした電子源を真空装置内に導入して装置内を $3 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ ($4 \times 10^{-8} \text{ Pa}$) の超高真空中としてフィラメント 3 に通電してニードル 1 を 1500 K に加熱し、供給源を焼成する。

以降、手順 1 と手順 2 を行ったもの (実施例 1、2) と、手順 1' と手順 2 を行なったもの (実施例 3、4) との 2 通りを比較した。

(手順 1)

ニードルを 1000～1600 K に維持したままサブレッサーのバイアス電圧 $V_b = 0 \text{ V}$ として、ニードルに正の高電圧を印加して数十時間維持した。

(手順 1')

ニードルを 1000～1600 K に維持したままサブレッサーのバイアス電圧を数百 V 印加して、ニードルに負の高電圧を印加して数十時間維持した。

(手順 2)

ニードルを 1000～1300 K の動作温度設定して、サブレッサーにバイアス電圧を印加し、続いてニードル 1 に負の高電圧を印加した。

手順 1 ではニードル 1 に最大で 6 kV の正の高電圧を印加した。手順 1 と手順 2 の順で処理したものは手順 2 でバイアス電圧を 50 V としてニードル 1 に $V_{ex} = 3 \text{ kV}$ の引き出し電圧を印加したところ全ての電子源で徐々に放射電流が増した。

実施例 3 においては、蛍光板 8 上に観察された電子放射ビームは図 3 (a) に示すように電子放射軸上に 4 回対称で軸上のプローブ電流は微弱であったが、放射電流の増加と共に軸上のプローブ電流も徐々に増加してきた。(図 3 (b)) その後、

更に1100 Kまで動作温度を下げて更に引き出し電圧を1 kVまで下げ12 hr 電子放射を継続したところ、蛍光板8上の電子放射ビームのパターンは図3(c)に示すように軸対称且つ軸上を照射するものであった。また1 mA/srの角電流密度に相当するプローブ電流が観察され、その後1500 hrにわたり安定した電子放射が確認できた。また、この間に1500 K以上の熱処理は最初の一回のみで、繰り返し行う必要はなかった。加えて、その引き出し電圧 - 角電流密度、全放射電流の関係から4 mA/sr動作時の全放射電流は約120 μ Aであり、10 mA/srの動作角電流密度まで確認することができた。(第4図)

但し、手順1'と手順2を行ったもの(実施例3、4)では、高圧印加の初期に急激に放射電流が増加して頻繁にアーク放電が生じてニードル1が破壊するか、放射電流の増加を防ぐために低い負の高電圧しか印加できなかった。希に、図3(c)の電子放射ビームパターンに至るものもあったが、結晶面が十分発達せずプローブ電流のノイズが大きかった。

その後、装置から電子源を取り出してタングステンニードルの先端を走査型電子顕微鏡で観察したところニードル先端に平坦な(100)結晶面が形成されていることが確認できた。特に、手順1と手順2で順に処理したもの(実施例1、2)は、ニードル1の先端に形成される結晶面の直径が手順1'と手順2を行ったもの(実施例3、4)より大きかった。

比較例1～12

次に、バリウムアルミネートとそれ以外の材料により供給源が構成された電子源の結果を表にまとめた。他の材料は蒸気圧が高いため枯渇しやすく、高温で長時間の処理を行うのに不向きである。一方、バリウムアルミネートは高温で長時間の処理により枯渇することなく、好ましい特性の電子源を得やすい。

以上の実施例1～4及び比較例1～12の結果を表1にまとめて示す。かかる表1から明らかなように、本発明の電子源は安定して長時間動作する特徴を有し、特に、本発明によれば、プローブ電流のノイズが極めて小さな電子源を得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の電子源は、BaO吸着層を有して長時間の安定動作が可能なBaO/Wショットキー電子源であり、従来技術のように数時間に一度の複数回にわたる15

00 K以上の高温熱処理を必要とせず、低エネルギー幅動作が可能な1000 - 1300 Kでの動作が可能である。角電流密度が 4.0 mA/sr の動作条件において、全放射電流が $350 \mu\text{A}$ 以下に抑えられているので、従来問題となっていた高角電流密度動作時の、引き出し電極や金属製絞りからのガス放出に起因する電子放射特性の劣化、或いはニードル先端をアークにより損傷するといった信頼性の低下が抑制でき、更に電子線露光機、DR - SEMといった電子ビーム応用機器のスループットを向上させることができる。

また、本発明による製造方法によれば、製造時のアーク放電によるニードルの破壊確率を低減し、ノイズの少ない電子放射を行う電子源が製造できる。

	処理	供給源の構成材料	動作温度と時間	プローブ電流のノイズ	結晶面の直径	電子放射パターン
実施例1	手順1+2	バリウム・アルミニネート (BaAl ₂ O ₄)	1500K 40hr	<1%	0.7 μm	図3(c)相当
実施例2			1450K 78hr	<1%	0.7 μm	図3(c)相当
比較例1		酸化バリウム (BaO)	1080K 150hrで停止			図3(a)相当
比較例2			1200K 50hrで停止			図3(a)相当
比較例3		化アルミニウム (BaO, CaO, Al ₂ O ₃) モル比5:3:2	1300K 200hrで停止			図3(a)相当
比較例4			1300K 230hrで停止			図3(a)相当
比較例5	手順1'+2	酸化バリウム、酸化ストロンチウム、 酸化カルシウム	1500hr 30hrで停止			図3(a)相当
比較例6			1500K 30hrで停止			図3(a)相当
実施例3		バリウム・アルミニネート (BaAl ₂ O ₄)	1500K 60hr	12-15%	0.2 μm	図3(c)相当
実施例4			1450K 92hr	14-17%	0.1 μm	図3(c)相当
比較例7		酸化バリウム (BaO)	1080K 200hrで停止			図3(a)相当
比較例8			1200K 48hrで停止			図3(a)相当
比較例9	手順1'+2	化アルミニウム (BaO, CaO, Al ₂ O ₃) モル比5:3:2	1300K 200hrで停止			図3(a)相当
比較例10			1300K 250hrで停止			図3(a)相当
比較例11		酸化バリウム、酸化ストロンチウム、 酸化カルシウム	1500hr 10hrで停止			図3(a)相当
比較例12			1500K 10hrで停止			図3(a)相当

請求の範囲

1. タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物との複酸化物からなるバリウムの供給源を設けることを特徴とする電子源。
2. バリウム以外の金属が、周期表のIIIA、IVB、及びIIIB族からなる群から選ばれる1つ以上の金属元素である請求項1記載の電子源。
3. 複酸化物が、 $BaAl_2O_4$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $Ba_3Sc_4O_9$ 、 $BaSc_2O_4$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、及び $BaHfO_3$ からなる群から選ばれる1つ以上の複酸化物である請求項1又は2記載の電子源。
4. バリウム酸化物のバリウムの一部がバリウム以外のIIA族元素で置き換えられている請求項1～3のいずれかに記載の電子源。
5. タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルが、 $\langle 100 \rangle$ 方位であり、かつニードルの先端部に(100)結晶面からなる平坦面を有する請求項1～4のいずれかに記載の電子源。
6. タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルが、 $\langle 211 \rangle$ 方位であり、かつニードルの先端部に(211)結晶面からなる平坦面を有する請求項1～4のいずれかに記載の電子源。
7. 4.0 mA/sr の角電流密度で動作したときの全放射電流が $350\text{ }\mu\text{A}$ 以下である請求項1～6のいずれかに記載の電子源。
8. 走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、表面分析装置、半導体ウェハ検査装置、又は電子線露光機に使用される電子源である請求項1～7のいずれかに記載の電子源。
9. タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物の複酸化物からなるバリウムの供給源を設けた電

子源を、ニードルの温度が1000 K以上1300 K以下で使用することを特徴とする電子源の使用方法。

10. タングステンまたはモリブデンの単結晶ニードルの一部に、バリウム酸化物とバリウム以外の金属の酸化物の複酸化物からなるバリウムの供給源を設けたニードルに正電位を印加して1000 K以上1700 K以下で加熱することを特徴とする、電子源の製造方法。

1 / 4

図 1

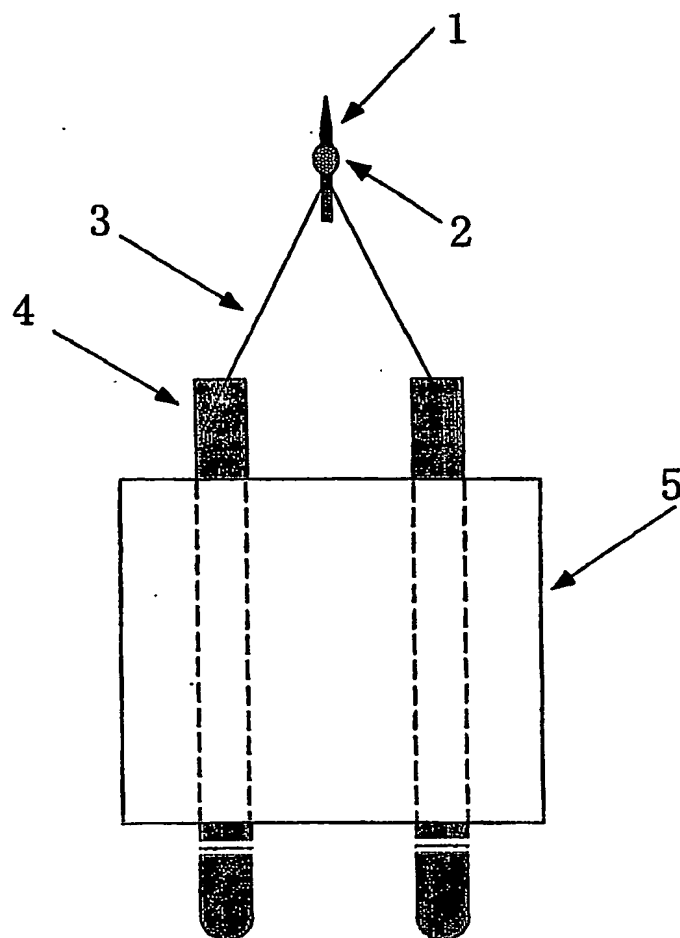
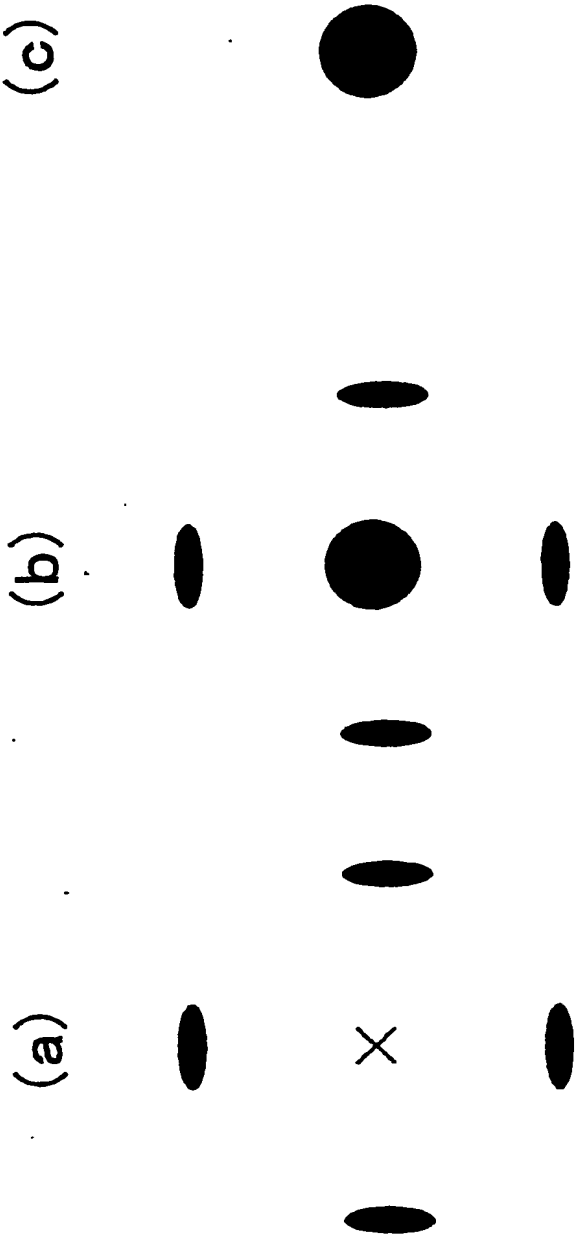
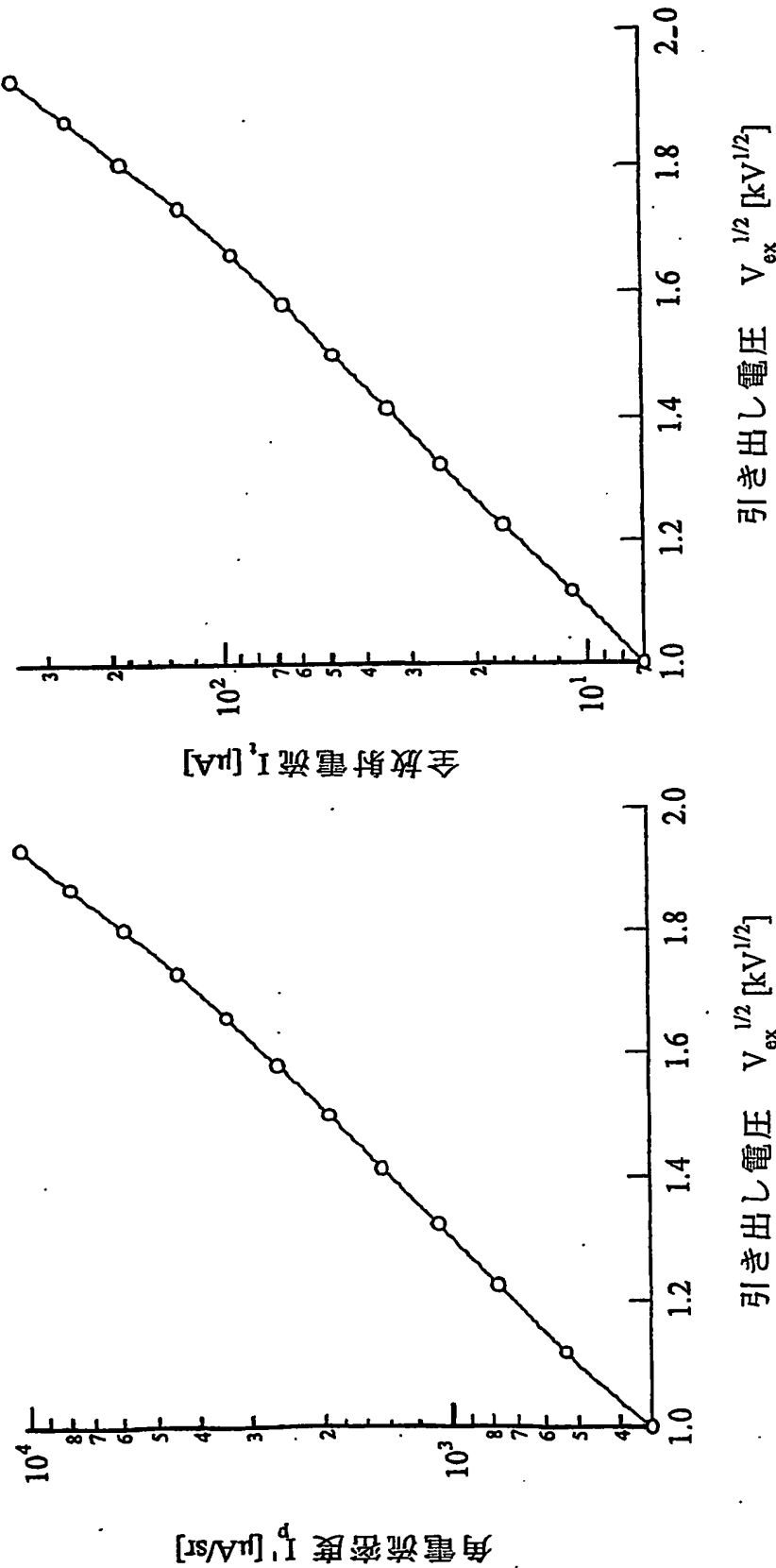


図3



×印は電子ビーム放射軸を示す。

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01J37/073, 1/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01J37/073, 1/304, 1/15Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-167687 A (TDK Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 4-10 3
Y A	JP 2000-340096 A (TDK Corp.), 08 December, 2000 (08.12.00), Par. Nos. [0123] to [0124]; Fig. 21 & EP 1038503 A2 & CN 1267898 A & US 6432325 B1 & KR 2000/76867 A	1, 2, 4-10 3
Y A	JP 10-154477 A (Hitachi, Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4-10 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2004 (15.04.04)Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-31170 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 January, 2003 (31.01.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 8-36981 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 February, 1996 (06.02.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 11-185681 A (Hitachi, Ltd.), 09 July, 1999 (09.07.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 11-354007 A (Hitachi, Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 11-288658 A (Hitachi, Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01J37/073, 1/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01J37/073, 1/304, 1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-167687 A (ティーディーケー株式会社) 2001.06.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
Y A	JP 2000-340096 A (ティーディーケー株式会社) 2000.12.08, 【0123】-【0124】, 図21 & EP 1039503 A2 & CN 1267898 A & US 6432325 B1 & KR 2000/76867 A	1, 2, 4-10 3
Y A	JP 10-154477 A (株式会社日立製作所) 1998.06.09, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀部 修平

2G

9215

電話番号 03-3581-1101 内線 3225

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-31170 A (電気化学工業株式会社) 2003. 01. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 8-36981 A (電気化学工業株式会社) 1996. 02. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 11-185681 A (株式会社日立製作所) 1999. 07. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 11-354007 A (株式会社日立製作所) 1999. 12. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 11-288658 A (株式会社日立製作所) 1999. 10. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.